

===== WPI =====

TI - Very low chromium ferrite steel with improved high temp. creep strength - composed of iron@, and includes specific quantities of carbon, silicon@, manganese@, nickel@, chromium@, tungsten, and vanadium, etc.

AB - J08325669 A steel is mainly composed of Fe, and includes specific quantities of C, Si, Mn, Ni, Cr, W, V, Nb, Al, Mg, B, N, P, S and an unavoidable impurity. A content of B satisfies (a).
 - $(14/11)B > N - N(V/51) / ((C/12) + (N/14)) - (Nb/93) / ((C/12) + (N/14))$
 - ADVANTAGE - A long time high temp. creep strength can be improved.
 - (Dwg.0/1)

PN - JP8325669 A 19961210 DW199708 C22C38/00 011pp

PR - JP19950159775 19950601

PA - (MITO) MITSUBISHI JUKOGYO KK
 - (SUMQ) SUMITOMO METAL IND LTD

MC - M27-A04 M27-A04A M27-A04B M27-A04C M27-A04M M27-A04N M27-A04P M27-A04S
 M27-A04T M27-A04V

DC - M27

IC - C22C38/00 ;C22C38/54

AN - 1997-083767 [08]

===== PAJ =====

TI - ULTRA-LOW MANGANESE/LOW CHROME FERRITIC HEAT RESISTANT STEEL EXCELLENT IN HIGH TEMPERATURE STRENGTH

AB - PURPOSE: To provide a low Cr ferritic heat resistant steel high in high temp. long time creep strength by regulating the components of a steel into the ones contg. specified wt.% of C, Si, Mn, Ni, Cr, W, V, Nb, Al, Mg, B and N, and the balance Fe with inevitable impurities and specifying the relationships among the contained elements.
 - CONSTITUTION: The components of a steel are regulated to the ones of, by weight, 0.02 to 0.20% C, $\leq 0.7\%$ Si, $< 0.1\%$ Mn, $\leq 0.8\%$ Ni, 0.8 to 3.5% Cr, 0.01 to 3.0% W, 0.1 to 0.5% V, 0.01 to 0.20% Nb, 0.001 to 0.05% Al, 0.0005 to 0.05% Mg, 0.0020 to 0.02% B, $< 0.02\%$ N, $\leq 0.03\%$ P, $\leq 0.015\%$ S, and the balance Fe with inevitable impurities. Then, the conditions in the formula I are satisfied. Moreover, it contains 0.01 to 1.5% Mo. Furthermore, one or more kinds among La, Ce, Y, Ca and Ta are incorporated therein by 0.01 to 0.2%. Thus, the low Cr ferritic steel excellent in toughness, ductility and weldability can be provided.

PN - JP8325669 A 19961210

PD - 1996-12-10

ABD - 19970430

ABV - 199704

AP - JP19950159775 19950601

PA - SUMITOMO METAL IND LTD; MITSUBISHI HEAVY IND LTD

IN - MIYATA YOSHIORI; IGARASHI MASAOKI; MASUYAMA FUJIMITSU; YOKOYAMA TOMOMITSU; KOMAI NOBUYOSHI

I - C22C38/00 ;C22C38/54

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-325669

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 1		C 2 2 C 38/00	3 0 1 A
38/54			38/54	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-159775

(22) 出願日 平成7年(1995)6月1日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 宮田 佳織

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 正晃

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 生形 元重 (外1名)

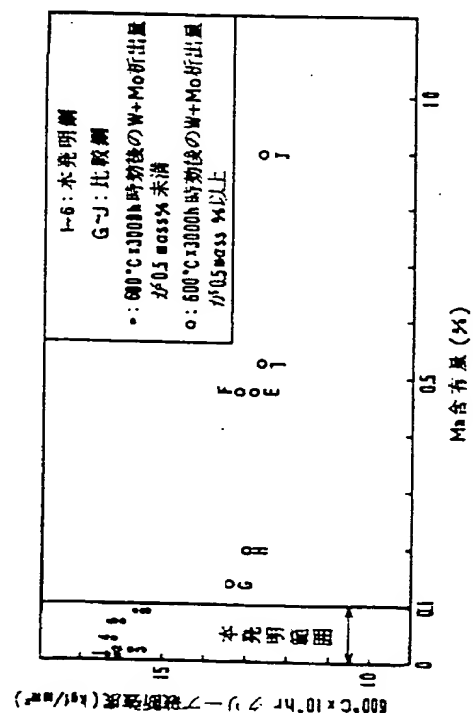
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温強度に優れた極低Mn低Crフェライト耐熱鋼

(57) 【要約】

【目的】 Cr含有量が3.5%以下の低Crフェライト耐熱鋼において、550℃以上で10000時間以上の高温長時間クリープ強度を改善する。高強度化に伴う靱性の低下を防ぐ。

【構成】 Wを0.01%以上、望ましくは1.0%以上添加し、高温クリープ強度を高める。長時間使用後にWによる効果が低減するのを抑えるために、Mn量を0.1%未満に制限する。Mn量を制限したことによる強度低下および靱性低下を防ぎ、合わせて高温クリープ強度を高めるために、Bを0.002~0.02%添加する。Bの効果を実証的なものとするため、(a)式を満足させる。

$$(14/11)B \cdot N - N(V/51) / \{ (C/12) + (N/14) \} - N(Nb/93) / \{ (C/12) + (N/14) \} \cdots (a)$$


【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、C:0.02~0.20%、Si:0.7%以下、Mn:0.1%未満、N:0.8%以下、Cr:0.8~3.5%、W:0.01~3.0%、V:0.1~0.5%、Nb:0.01~0.20%、Al:0.001~0.05%、Mg:0.0005~0.05%、B:0.00*

$$\frac{(14/11)B \cdot N - N(V/51)}{\{(C/12) + (N/14)\} - N(Nb/93) / \{(C/12) + (N/14)\}} \cdots (a)$$

【請求項2】 請求項1に記載の成分に加えて更に、重量%で0.01~1.5%のMoを含有し、且つB含有量が上記(a)式の条件を満たす高温強度に優れた極低Mn低Crフェライト耐熱鋼。

【請求項3】 請求項1に記載の成分に加えて更に、重量%でそれぞれ0.01~0.2%のLa、Ce、Y、CaおよびTaのうちの1種もしくは2種以上を含有し、且つB含有量が上記(a)式の条件を満たす高温強度に優れた極低Mn低Crフェライト耐熱鋼。

【請求項4】 請求項1に記載の成分に加えて更に、重量%で0.01~1.5%のMoと、それぞれ0.01~0.2%のLa、Ce、Y、CaおよびTaのうちの1種もしくは2種以上とを含有し、且つB含有量が上記(a)式の条件を満たす高温強度に優れた極低Mn低Crフェライト耐熱鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、550℃以上の高温でのクリープ破断強度が高く、且つ常温以下での低温靱性に優れ、ボイラ、化学工業、原子力用などの分野で熱交換器管や配管用管、耐熱バルブ、接続継手などの鍛造鋼品として使用するに好適な極低Mn低Crフェライト耐熱鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】 ボイラ用、化学工業用、原子力用等の高温耐熱耐圧部材に使用される材料としては、オーステナイトステンレス鋼、Cr含有量が9~12%の高Crフェライト鋼、Cr含有量が3.5%以下の低Crフェライト鋼あるいは炭素鋼が用いられている。これらは対象となる部材の使用温度、圧力などの使用環境と、経済性を考慮して適宜選択される。

【0003】 これらの材料の中でCr含有量が3.5%以下の低Crフェライト鋼の特徴は、Crを含有しているために炭素鋼に比べて耐酸化性、高温耐食性および高温強度に優れること、オーステナイトステンレス鋼に比べ格段に安価で、且つ熱膨張係数が小さく、応力腐食割れを起こさないこと、さらに高Crフェライト鋼に比べても安価で、靱性、熱伝導性および溶接性に優れることにある。

【0004】 低Crフェライト鋼の既存鋼としてはJIS規格にSTBA24(2.25Cr-1Mo鋼)、STBA23、STBA22、STBA20などがあり、通常Cr-Mo鋼と総称されている。また、高温強度を向

*20~0.02%、N:0.02%未満、P:0.03%以下、S:0.015%以下を含み、残部がFeおよび不可避不純物からなり、且つ上記B含有量が下記(a)式の条件を満たす高温強度に優れた極低Mn低Crフェライト耐熱鋼。

上させる目的で析出強化元素であるV、Nb、Ti、Ta、Bを添加した鋼が、特開昭57-131349号公報、特開昭57-131350号公報、特開昭61-166916号公報、特開昭62-54062号公報、特開昭63-18038号公報、特開昭63-62848号公報、特開昭64-68451号公報、特開平1-29853号公報、特開平3-64428号公報、特開平3-87332号公報などに提案されている。良く知られている析出強化型低Crフェライト鋼は、タービン用材料としての1Cr-1Mo-0.25V鋼や、高速増殖炉用構造材料としての2.25Cr-1Mo-Nb鋼などである。

【0005】 しかし、これらの低Crフェライト鋼は、高Crフェライト鋼やオーステナイトステンレス鋼に比べると、高温での耐酸化性、耐食性に劣り、高温強度も低いため、550℃以上での使用に問題がある。

【0006】 そこで本出願人の一方は、Wの多量添加やCuとMgの複合添加により550℃以上の高温でのクリープ強度を改善した低Crフェライト鋼を開発し、先に特許出願を行なった(特開平2-217438号公報、特開平2-217439号公報)。また、その後には本出願人らは、N量を制限した上でBを微量添加することにより、550℃以上の高温でのクリープ強度を改善し、合わせて高強度化に伴う靱性低下を抑制した低Crフェライト鋼を開発し、特許出願を行なった(特開平4-268040号公報)。

【0007】 低Crフェライト鋼を高強度化することによってもたらされる実益は次のように極めて大きい。

【0008】 1) 従来、高温腐食がそれほど厳しくない使用環境でも、高温強度確保のためにオーステナイトステンレス鋼あるいは高Crフェライト系鋼を使用していた分野、つまり低Crフェライト鋼の使用が制限されていた部材に、低Crフェライト鋼の特性、例えば優れた溶接性を生かすことができる。

2) 部材の肉厚そのものを薄くすることが可能となり、それによって熱伝導性が向上し、プラントの熱効率そのものを改善するとともに、プラントの起動、停止に伴う熱疲労負荷を軽減することができる。

3) 部材の軽量化によりプラントのコンパクト化と製造コストの低減が可能となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本出願人が開発したものも含め、従来考えられている高強度化

の対策は高温長時間、特に550℃以上の高温で且つ10000時間に達するような長時間のクリープ強度改善には十分でない。

【0010】すなわち、低Crフェライト鋼における従来の高強度化は、主に、MoやWの固溶強化とCr, Fe, Mo, Wの微細析出物の析出による強化を利用しているが、微細炭化物が550℃以上の高温で長時間にわたって安定に保たれないため、炭化物の粗大化やMo, W, Feを主成分とする金属間化合物の析出により高温長時間側のクリープ強度が低下する。

【0011】強度を上昇させるためにMoやWを増量し固溶強化を高める方法が考えられているが、高温での長時間使用後にこれらの元素が析出するため、その効果は小さく、かえって靱性、加工性、溶接性を劣化させる。

【0012】V, Nb, Ti, Bなどの析出強化元素も短時間側のクリープ強度の改善にしか効果がなく、その上フェライト地に過剰に析出すると材料を硬化させるので、靱性低下が大きい。また、溶接性を著しく劣化させることから、これらの元素は添加量が制限される場合が多い。

【0013】このように、低Crフェライト鋼において従来考えられている高強度化の対策は、高温長時間のクリープ強度改善には十分でなく、場合によっては靱性等の他の性能の低下も招く。

【0014】本発明の目的は、Cr含有量が3.5%以下の低Crフェライト鋼でありながら、高温長時間側で高いクリープ強度を示し、靱性、加工性および溶接性についても同系既存鋼と同等以上の性能を有する極低Mn低Crフェライト耐熱鋼を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者らはVとNbによる析出強化と、WとMoによる固溶強化および微細炭化物による析出強化とを考え、高温、特に550℃以上での組織の長時間安定性について多数の調査を繰り返した結果、次のような知見を*

$$(14/11)B/N-N(V/51)/\{(C/12)+(N/14)\}-N(Nb/93)/\{(C/12)+(N/14)\}\cdots(a)$$

【0021】⑥ また、Bは特に粒界近傍で、Cとの共偏析により炭化物の析出量増加や粗大化を招く場合もあるが、②に記載の低Mn化の効果により、この問題も回避される。

【0022】かくして、高W下での低Mn化とBの適量添加との相乗により、550℃以上の高温でも組織が長時間にわたって安定化し、高温長時間クリープ特性が著しく向上すると共に、析出物の粗大化に伴う靱性低下等の弊害が防止されることになり、この知見をもとに本発明は完成された。

$$(14/11)B/N-N(V/51)/\{(C/12)+(N/14)\}-N(Nb/93)/\{(C/12)+(N/14)\}\cdots(a)$$

【0024】本発明鋼は更に、重量%で0.01~1.5%のMoおよび/またはそれぞれ0.01~0.2%のLa, Ce, Y, CaおよびTaのうちの1種または2種以上

*得た。

【0016】① 従来の低Crフェライト鋼はMoを主体としたCr-Mo鋼が一般的であったが、Moに比べて原子半径が大きく拡散係数の小さいWを多量に使用することにより、格段の固溶強化が図れるのに加えて、クリープ強度に寄与する微細炭化物の高温での安定性が増す。

【0017】② 従来のCr-Mo鋼はもとよりWを多量に添加した低Crフェライト鋼にあっても、550℃以上の高温で長時間保持すると、Cr, Feを主成分とした微細炭化物がW, MoおよびFeを主成分とした粗大な炭化物や金属間化合物へ変化してしまう。そして、これらの粗大な析出物がクリープ強度の低下や靱性低下を誘発する上に、固溶強化を目的に添加したWやMoが析出するため、長時間使用後は固溶強化の効果が低減する。

【0018】③ しかしながら、Mn量を従来よりも低減、具体的には0.1%未満にすると、Cr, Feを主成分とした微細炭化物の安定性が増加する一方で、W, Mo, Feを主成分とした析出物の生成が抑制され、高温長時間側のクリープ強度が著しく向上する。なぜなら、MnはCrやFeとともに炭化物として析出しやすい元素であり、炭化物中にMnが濃化した場合は炭化物の粗大化を促進するからである。

【0019】④ Mn量の低減により鋼の焼き入れ性が低下し、δフェライト相の生成または増加による強度、靱性の低下が生ずる場合がある。しかしながら、ここにBを積極添加することにより十分な焼き入れ性が得られ、常温から550℃以上の高温までδフェライト量の増加による靱性低下は防止される。

【0020】⑤ さらに、固溶Bはクリープ強度の向上にも寄与する。但し、Bは鋼中のNと結合してBNとして析出しやすい。しかし、固溶N量とのバランスを示す下記(a)式が満足されるならば、固溶B量が十分に確保され、クリープ強度は向上する。

※【0023】本発明の極低Mn低Crフェライト耐熱鋼は、重量%でC:0.02~0.20%, Si:0.7%以下、Mn:0.1%未満、Ni:0.8%以下、Cr:0.8~3.5%, W:0.01~3.0%, V:0.1~0.5%, Nb:0.01~0.20%, Al:0.001~0.05%, Mg:0.0005~0.05%, B:0.0020~0.02%, N:0.02%未満、P:0.03%以下、S:0.015%以下を含み、残部がFeおよび不可避不純物からなり、且つ上記B含有量が下記(a)式の条件を満たすものである。

を含有することが可能である。

【0025】

【作用】本発明鋼ではV, Nb析出物や微細炭化物の高

高温長時間安定性を高めることと、W、Moを主成分とする粗大析出物の生成を抑制することを目的に、Wおよび必要に応じてMoを適量添加し、その上でMn量の低減およびBの適量添加を行う。これにより、高温で長時間にわたって安定な組織が維持され、高温長時間側のクリープ強度が改善される。本発明鋼において合金組成を上述のように限定した理由は次の通りである。なお、本明細書において%はすべて重量%を意味する。

【0026】C:0.02~0.20%

CはCr、Fe、W、Mn、V、Nbと炭化物を形成し、高温強度に寄与するとともに、それ自体がオーステナイト安定化元素として組織を安定化する。本発明鋼は、焼ならし焼もどし処理によって、フェライトとマルテンサイト、ベーナイトおよびパーライトの混合した組織になるが、C含有量はこれらの組織のバランス制御のためにも重要である。

【0027】C含有量が0.02%未満では炭化物の析出量が不十分となるとともに、 δ フェライト量が多くなりすぎて、強度と靱性を損なう。一方、0.20%を超えると炭化物が過剰に析出し、鋼が著しく硬化して加工性と溶接性を損なう。よって、C含有量の範囲は0.02~0.20%とした。

【0028】Si:0.7%以下

Siは脱酸剤として作用し、また鋼の耐水蒸気酸化性を高める元素である。しかし、Si含有量が0.7%を超えると、靱性が著しく低下し、クリープ強度に対しても有害である。特に厚肉材料では、長時間加熱による脆化を避けるためにも低く抑える方が望ましい。よって、Si含有量は0.7%以下とした。

【0029】Mn:0.1%未満

Mnは従来、溶製時の脱硫および脱酸効果によって熱間加工性を向上させる目的で添加されてきた。しかし、Mnは炭化物中に濃化し、クリープ強度に有効な微細炭化物の安定性を損なう。特にMn含有量が0.1%以上では、550℃以上の高温での長時間使用時に、Cr、Feを主成分とした微細炭化物からW、MoおよびFeを主成分とした粗大炭化物や金属間化合物への変化が促進され、これによる粗大析出物の生成とW、Moの析出により高温長時間のクリープ強度が低下する。

【0030】図1にMn含有量が600℃×10⁴hrクリープ破断強度に及ぼす影響および600℃×3000hr時効後の(W+Mo)析出量に及ぼす影響を示す。同図から分かるように、Mn含有量が0.1%未満に制限されると、600℃×3000hr時効後の(W+Mo)析出量は0.5mass%未満に抑制され、その結果、600×10⁴hrクリープ破断強度はMn含有量が0.1%以上の場合に比して格段に向上する。Mn含有量のかかる制限は、Bの添加による粒界近傍での炭化物の析出や粗大化を抑制するのに有効であり、この点からも高温クリープ強度の改善を図る。よって、Mn含有量は

0.1%未満とした。

【0031】Mn含有量の下限については、少量であればあるほど効果は大きい。しかしながら現在の製鋼技術では、0.01%未満に抑えることはかえってコストの上昇を招く。従って、0.01%以上が望ましい。

【0032】Ni:0.8%以下

Niはオーステナイト安定化元素であり、且つ靱性改善に寄与する。しかし、Ni含有量が0.8%を超えると高温クリープ強度を低下させる。また、経済性の点からも多量添加は好ましくない。従って、Ni含有量は0.8%以下とする。

【0033】Cr:0.8~3.5%

Crは、低Crフェライト鋼の耐酸化性と高温耐食性の改善のために不可欠な元素である。Cr含有量が0.8%未満ではこれらの効果が得られない。一方、3.5%を超えると、靱性、溶接性、熱伝導性が高くなり、低Crフェライト鋼の利点が少なくなる。よって、Cr含有量の範囲は0.8~3.5%とした。

【0034】W:0.01~3.0%

Wは、固溶強化と微細炭化物の析出による強化作用を有し、クリープ強度の向上に有効な元素である。Moも同様の作用を有するが、Moより原子半径が大きく拡散係数の小さいWの方が、クリープ強度に寄与する微細炭化物の高温での安定化に有効である。W含有量が0.01%未満では、この効果は得られない。特に有効なのは0.1%以上、望ましくは1.0%以上の多量添加である。Mn含有量を制限しているため、Wによるこの効果は高温長時間の使用後も維持される。一方、3.0%を超えると、鋼が著しく硬化し、靱性、加工性、溶接性を損なう。よって、W含有量の範囲は0.01~3.0%とした。Moと複合添加された場合は、単独添加以上に強度が一層向上し、特に高温クリープ強度が改善される。

【0035】V:0.1~0.5%

VはC、Nと結合してV(C、N)の微細炭化物を形成し、高温長時間側のクリープ強度の向上に寄与する。しかし、0.1%未満ではこの効果が十分得られない。一方、0.5%を超える場合にはV(C、N)の析出量が過剰となり、かえって強度と靱性を損なう。よって、V含有量の範囲は0.1~0.5%とした。

【0036】Nb:0.01~0.20%

NbはVと同様にC、Nと結合してNb(C、N)の微細炭化物を形成し、クリープ強度の向上に寄与する。特に625℃以下では安定な微細析出物を形成してクリープ強度を著しく改善する効果がある。さらに結晶粒を微細化し、靱性の改善にも有効である。しかし、Nb含有量が0.01%未満では上記効果が得られない。一方、0.20%を超えると鋼を著しく硬化させ、靱性、加工性、溶接性を損なう。よって、Nb含有量の範囲は0.01~0.20%とした。

【0037】Al:0.001~0.05%

Alは脱酸剤として必須の元素である。しかし、Al含有量が0.001%未満では脱酸効果が得られない。一方、0.05%を超えるとクリープ強度と加工性を損なう。よって、Al含有量の範囲は0.001~0.05%とした。

【0038】Mg:0.0005~0.05%

Mgは微量添加でO、Sと結合し、鋼の靱性および加工性を改善する。また、クリープ延性の向上にも有効で強度改善にも寄与する。特にW含有量が高く、V、Nbを含む場合には、これらの効果が著しくなる。しかし、0.0005%未満の含有量では上記の効果が得られず、一方、含有量が0.05%を超えるとその効果が飽和し、かえって加工性の低下を招く。従って、Mgの含有量は0.0005~0.05%とした。

【0039】B:0.0020~0.20%

Bは鋼中に単独（固溶状態）で存在することにより、Mn量の低減に伴う焼き入れ性の低下を防止し、その結果、δフェライト量の増加による靱性低下を防止する。*

$$\frac{(14/11)B-N-N(V/51)}{\{(C/12)+(N/14)\}} - \frac{N(Nb/93)}{\{(C/12)+(N/14)\}} \cdots (a)$$

【0042】N:0.02%未満

Nは固溶状態で存在した場合、鋼の靱性およびクリープ強度を著しく損なう。VやNbと結合した場合、微細な窒化物、またはCとの複合析出で炭窒化物を生成し、クリープ強度の向上に寄与するが、N量が高くなると窒化物が粗大化し、強度、靱性、溶接性、加工性を損なう。さらに、過剰のNは、ベナイト、マルテンサイト、およびパーライト組織を高温で不安定にする。このため、N含有量はできるだけ抑制する必要がある。この許容上限が0.02%である。

【0043】P:0.03%以下、S:0.015%以下

P、Sは不可避不純物元素であり、いずれも靱性、加工性、溶接性に有害であり、特に焼戻し脆化を促進させる。このため、可能な限り低くすることが望ましい。Pの許容上限は0.03%、Sの許容上限は0.015%である。

【0044】本発明の耐熱鋼は、前記合金成分のほかに更に、次に述べる合金元素を選択的に含有することができる。

【0045】Mo:0.01~1.5%

MoはWと同様に、固溶強化と微細炭化物析出による強化の作用を有し、クリープ強度の向上に有効な元素であるので、必要に応じて含有させる。しかし、Mo含有量が0.01%未満ではこの効果は得られない。一方、1.5%

$$\frac{(14/11)B-N-N(V/51)}{\{(C/12)+(N/14)\}} - \frac{N(Nb/93)}{\{(C/12)+(N/14)\}} \cdots (a)$$

【0049】すなわち前記のように、BはNと強い結合力を有し、窒化物を形成する。一方、VおよびNbはV(N、C)およびNb(N、C)などの炭窒化物としてNを固定する。本発明の耐熱鋼では、十分な固溶B量の確保のためNを完全に固定することが必要である。Nが単独で残る状態ではBの析出が起こり、十分な固溶B量

* B含有量が0.0020%未満では、この効果が得られない。Bは又、鋼中に単独（固溶状態）で存在する場合、粒内の炭化物を分散かつ安定化させ、長時間クリープ強度の改善に寄与する。特に、N含有量を低く抑えた時にこの効果が大きい。N含有量が高い場合は、BとNとの結合力が強いため、固溶Nを固定し、高温でベイナイト、マルテンサイトおよびパーライト組織を安定にする。B含有量が0.0020%未満では、この効果も得られない。

【0040】一方、B含有量が0.02%を超えると、Mn含有量が制限されていると言えども、Bが粒界に過剰に偏析し、Cとの共偏析により炭化物が粗大化する。その結果、加工性、靱性および溶接性を著しく損ねる。よって、B含有量の範囲は0.0020~0.02%とした。

【0041】但し、上述したBの効果を得るためには、固溶B量を十分に確保する必要がある。そのためには固溶N量とのバランスが必要であり、下記(a)式を満たす必要がある。なお、下記(a)式の詳細は後述する。

20%を超えるとその効果が飽和するとともに、かえって溶接性と靱性を損なう。よって、Moを含有させる場合はその範囲を0.01~1.5%とした。MoはWと複合添加すると、より強度向上に寄与する。

【0046】La、Ce、Y、CaおよびTa:それぞれ0.01~0.2%

La、Ce、Y、CaおよびTaは、不純物であるP、S、Oとそれらの析出物（介在物）の形態制御を目的として必要に応じて添加される。これらの元素は、その1種もしくは2種以上を、それぞれ0.01%以上含有させると、上記の作用によって鋼の靱性、強度、加工性および溶接性が改善される。これらを含有させる場合は、いずれも0.01%未満では効果がない。一方、いずれも0.2%を超えると介在物が増加し、かえって靱性、強度などを損なう。よって、これらの元素を含有させる場合はそれぞれ0.01~0.2%とした。

【0047】なお、La、Ce、Y、Ca、Taは、2種以上を選択することもできるが、その場合には合計含有量を0.2%以下とするのが望ましい。

【0048】前記合金成分を有する本発明の耐熱鋼では、焼入れ性およびクリープ強度の観点から、固溶B量の確保が必要である。そのために、下記(a)式を満足させる必要がある。

は確保されない。上記(a)式はNがB窒化物およびV、Nb炭窒化物としてすべて固定されることにより、固溶B量が十分に確保されることを示す関係式である。この関係が満足されないと、Nの固定が不足し、残ったNがBを窒化物として析出させるので、固溶B量が十分に確保されない。

【0050】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の有効性を明らかにする。

【0051】表1～表3に示す化学組成の各鋼を150*

* kg 真空溶解炉で溶製し、鑄造して得たインゴットを1150～950℃で鍛造して厚さ20mmの板とした。

【0052】

【表1】

区 分	化 学 組 成 (wt % bal. : Fe, 不純物)													(a) 式左辺	(a) 式右辺		
	C	Si	Mn	P	S	NI	Cr	Mo	W	V	Nb	Al	B	N	Mg	そ の 他	
比 較	A	0.12	0.37	0.46	0.017	0.005	0.01	1.01	0.53	—	—	—	0.009	—	0.0139	—	0
	B	0.11	0.38	0.56	0.015	0.003	0.01	2.13	1.01	—	—	—	0.008	—	0.0158	—	0
	C	0.13	0.17	0.48	0.012	0.004	0.13	2.20	0.98	—	0.23	0.05	0.015	—	0.0078	—	0
鋼	D	0.11	0.33	0.55	0.026	0.002	0.21	2.17	0.96	—	0.21	0.06	0.007	—	0.0165	—	0
	E	0.11	0.23	0.48	0.008	0.001	0.09	3.32	0.15	2.41	0.35	0.04	0.017	0.0024	0.0018	—	0.0039545
	F	0.08	0.50	0.48	0.005	0.011	0.08	2.56	0.99	1.71	0.17	0.08	0.037	0.0036	0.0078	0.002	0.003878
	G	0.08	0.17	0.14	0.014	0.002	0.27	2.21	0.12	1.53	0.22	0.03	0.022	0.0049	0.0087	0.005	0.003272
	H	0.05	0.19	0.20	0.013	0.003	0.29	2.24	0.07	1.47	0.21	0.06	0.018	0.0056	0.0089	0.003	0.0062364
	I	0.06	0.20	0.53	0.011	0.003	0.28	2.23	0.09	1.56	0.26	0.04	0.017	0.0051	0.0078	0.003	0.0071273
	J	0.06	0.20	0.90	0.012	0.002	0.27	2.22	0.11	1.63	0.28	0.04	0.016	0.0061	0.0085	0.002	0.0034903
	K	0.07	0.18	1.37	0.015	0.004	0.31	2.19	0.11	1.52	0.23	0.05	0.021	0.0048	0.0085	0.002	0.0077636
	L	0.19	0.21	0.08	0.015	0.003	0.28	2.26	0.12	1.53	0.25	0.04	0.017	0.0022	0.0190	0.005	0.0061091
	M	0.15	0.25	0.07	0.011	0.003	0.20	2.21	0.12	1.35	0.15	0.02	0.013	0.0180	0.0500	0.002	0.0131067
	N	0.12	0.18	0.04	0.014	0.002	0.27	2.25	0.15	1.54	0.23	0.05	0.014	—	0.0082	0.005	0.0229091
	O	0.30	0.18	0.03	0.015	0.003	0.32	2.18	0.11	1.43	0.25	0.07	0.015	0.0081	0.0086	0.002	0
	P	0.07	0.21	0.05	0.013	0.004	1.50	2.26	1.14	2.89	0.21	0.09	0.007	0.0171	0.0180	0.005	0.0103391
	Q	0.06	0.19	0.09	0.011	0.005	0.35	2.24	2.51	2.56	0.35	0.17	0.003	0.0150	0.0121	0.006	0.0067015
	R	0.18	0.31	0.05	0.012	0.005	0.29	2.23	0.11	1.63	0.25	0.10	0.015	0.0052	0.0064	—	0.0217636
	S	0.17	0.18	0.01	0.015	0.001	0.31	2.25	0.12	1.51	0.85	0.35	0.008	0.0065	0.0150	0.007	0.0038546
																	0.0100000
																	-0.005832
																	0.0066182
																	0.0039251
																	0.0120000
																	-0.005111

【0053】

【表2】

区分号	化 学 組										成 (wt%, bal.: Fe, 不純物)			(a) 式右辺	(a) 式左辺	(a) 式右辺
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Al	B	N	Mg	その他
1	0.06	0.20	0.01	0.013	0.002	0.32	2.22	0.11	1.62	0.26	0.05	0.026	0.051	0.0091	0.002	—
2	0.07	0.19	0.01	0.015	0.003	0.29	2.24	0.08	1.65	0.23	0.04	0.029	0.053	0.0093	0.005	—
3	0.05	0.18	0.02	0.011	0.003	0.31	2.27	0.13	1.67	0.21	0.04	0.019	0.059	0.0089	0.004	—
4	0.06	0.20	0.04	0.013	0.002	0.27	2.20	0.11	1.60	0.27	0.06	0.021	0.049	0.0088	0.007	—
5	0.06	0.18	0.07	0.013	0.004	0.27	2.21	0.09	1.62	0.24	0.05	0.025	0.050	0.0105	0.002	—
6	0.05	0.20	0.09	0.013	0.002	0.33	2.26	0.12	1.68	0.22	0.05	0.023	0.057	0.0101	0.002	—
7	0.06	0.19	0.01	0.022	0.002	0.32	1.05	—	1.62	0.15	0.03	0.003	0.022	0.0034	0.003	—
8	0.11	0.21	0.02	0.011	0.003	0.75	1.07	—	1.95	0.20	0.09	0.011	0.039	0.0025	0.013	—
9	0.13	0.18	0.01	0.007	0.002	0.12	3.40	—	2.61	0.20	0.03	0.004	0.026	0.0027	0.002	—
10	0.04	0.03	0.05	0.015	0.008	0.11	2.45	—	0.98	0.15	0.04	0.040	0.022	0.0022	0.002	—
11	0.16	0.15	0.05	0.013	0.003	0.22	2.26	—	2.04	0.25	0.05	0.026	0.079	0.0120	0.003	—
12	0.08	0.56	0.06	0.005	0.011	0.08	2.56	0.98	1.71	0.17	0.08	0.037	0.036	0.0078	0.002	—
13	0.09	0.42	0.05	0.012	0.002	0.03	2.53	1.02	1.72	0.23	0.09	0.025	0.073	0.0115	0.003	—
14	0.08	0.56	0.06	0.005	0.011	0.08	2.56	0.99	1.71	0.17	0.08	0.037	0.036	0.0078	0.001	La: 0.02
15	0.06	0.08	0.04	0.007	0.002	0.02	2.39	0.87	1.69	0.21	0.05	0.008	0.055	0.0102	0.001	Ca: 0.03
16	0.08	0.18	0.04	0.008	0.002	0.03	2.41	0.86	1.69	0.21	0.06	0.008	0.049	0.0085	0.002	Ca: 0.03
17	0.06	0.29	0.05	0.012	0.005	0.03	2.38	1.01	1.72	0.19	0.06	0.007	0.065	0.0115	0.002	Y: 0.02
18	0.08	0.19	0.06	0.005	0.009	0.06	2.26	0.29	1.68	0.18	0.05	0.006	0.025	0.0038	0.005	Ta: 0.02
19	0.05	0.08	0.05	0.019	0.009	0.06	2.25	0.33	1.65	0.21	0.04	0.009	0.039	0.0021	0.002	Y: 0.02, Ta: 0.02

[0054]

[表3]

区 分	符 号	化 学 组 成 (wt%, bal.: Fe, 不純物)													(a) 式(1)	(a) 式(2)			
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Al	B			N	Mg	そ の 他
	20	0.07	0.54	0.06	0.005	0.003	0.04	2.57	0.29	1.69	0.17	0.08	0.037	0.0038	0.0082	0.002	La:0.02, Ce:0.01, Y:0.02, Ta:0.02	0.0048364	0.002843
	21	0.07	0.09	0.01	0.015	0.003	0.29	2.24	—	1.69	0.23	0.04	0.028	0.0053	0.0093	0.005	La:0.01, Ce:0.01, Y:0.02, Ta:0.01	0.0067455	0.0022235
	22	0.07	0.18	0.03	0.015	0.003	0.31	2.27	—	1.67	0.19	0.04	0.019	0.0048	0.0089	0.003	La:0.02, Ce:0.04, Y:0.02, Ta:0.02	0.0061091	0.0031828
	23	0.06	0.07	0.04	0.013	0.002	0.27	2.19	0.13	1.61	0.22	0.06	0.021	0.0049	0.0086	0.002	La:0.04, Y:0.02, Ta:0.02	0.0062364	0.0010039
	24	0.05	0.18	0.07	0.013	0.004	0.27	2.23	0.09	1.62	0.24	0.05	0.025	0.0180	0.0105	0.002	La:0.04, Ce:0.02, Y:0.02, Ta:0.01	0.0223091	-0.000638
	25	0.05	0.20	0.02	0.011	0.002	0.25	2.31	0.14	1.68	0.19	0.05	0.017	0.0048	0.0012	0.015	—	0.0061091	0.001817
	26	0.06	0.19	0.02	0.013	0.003	0.33	2.28	0.13	1.54	0.21	0.05	0.019	0.0061	0.0015	0.001	—	0.0077636	0.0034987
	27	0.07	0.20	0.04	0.013	0.002	0.31	2.29	0.12	1.73	0.22	0.05	0.021	0.0032	0.0101	0.006	—	0.0040721	0.0028247
	28	0.14	0.15	0.05	0.011	0.002	0.22	2.28	1.01	2.01	0.25	0.05	0.026	0.0079	0.011	0.005	—	0.0100545	0.0061949
	29	0.06	0.18	0.03	0.012	0.002	0.32	2.26	0.65	1.59	0.26	0.05	0.019	0.0053	0.0101	0.020	—	0.0067455	0.0001514
	30	0.06	0.18	0.07	0.013	0.004	0.27	2.23	0.25	1.62	0.24	0.05	0.025	0.0060	0.0105	0.001	—	0.0078364	0.0068240
	31	0.03	0.15	0.02	0.012	0.002	0.15	0.98	1.05	1.01	0.23	0.02	0.020	0.0035	0.0041	0.002	Ce:0.01, Y:0.01	0.00454545	-0.002836
	32	0.15	0.16	0.02	0.005	0.002	0.11	2.24	0.13	1.71	0.40	0.01	0.012	0.0170	0.0150	0.007	—	0.0216394	0.0082124
	33	0.05	0.60	0.01	0.015	0.010	0.12	2.37	—	1.63	0.25	0.05	0.025	0.0075	0.0065	0.000	—	0.0056455	-0.001135
	34	0.09	0.02	0.02	0.013	0.002	0.13	2.51	—	1.32	0.12	0.17	0.017	0.0150	0.0033	0.002	—	0.0190999	0.0045375

【0055】A鋼はSTBA22, B鋼はSTBA24で、いずれも代表的な既存の低Crフェライト鋼である。C鋼およびD鋼は2・1/4Cr-1Moを基本組成とし、V, Nbを添加した析出強化型比較鋼、E~K鋼はMn量を変化させた比較鋼、L~N鋼はBとNのバランスを変化させた比較鋼、O~S鋼は合金成分のうちC, Ni, Mo, Mg, V, Nbをそれぞれ本発明範囲外に変化させた比較鋼である。そして1~34鋼が本発明鋼である。

【0056】鍛造後の熱処理は、A鋼およびB鋼ではJIS規格どおりに920℃×1hr→空冷の後、720℃×1hr→空冷とし、C~S鋼および1~34鋼では1050℃×0.5hr→空冷の後、780℃×1hr→空冷の焼ならし焼もどし処理とした。

【0057】熱処理後の各鋼の特性を常温引張試験、クリープ破断試験、シャルピー衝撃試験により評価した。評価試験の中、常温引張試験には外径6mm×GL30mmの引張試験片を用いた。クリープ破断試験でも同じ試験片を用い、600℃で最長15000hrの試験を行い、600℃×10⁴hrのクリープ破断強度を求めた。シャルピー衝撃試験では10×10×55(mm)、2mmVノッチ試験片(JIS4号試験片)を用い、延性-脆性破面遷移温度を求めた。

【0058】また、高温長時間使用後のWおよびMoの析出挙動を調査する目的で、E~K鋼および1~4, 7~9鋼について600℃×3000hrの時効処理後、非水溶媒SPEED法による抽出残渣の採取を行い、残渣中のW量およびMo量を定量した。

〔0059〕試験結果を表4～表6に示す。またE～K
鋼および1～4、7～9鋼について600℃×10⁴ h
rのクリープ破断強度および長時間効果後の(W+M*

*o) 析出量を調査した結果を図1に示す。
〔0060〕

〔表4〕

区分	符号	常温引張試験			シャルビー 衝撃試験遷移 温度(℃)	600℃×10 ⁴ hr クリープ破断 強度(kgf/mm ²)	600℃×3000h 時効後の Wt%の析出量 (mass %)
		引張強さ (kgf/mm ²)	0.2%耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)			
比較鋼	A	50.7	30.3	39.0	-39	5.3	—
	B	57.2	40.1	28.0	-31	6.5	—
	C	73.2	61.3	22.5	9	8.3	—
	D	69.7	58.1	19.6	0	9.4	—
	E	67.5	53.2	27.1	-23	12.9	0.54
	F	67.8	55.2	27.8	-32	13.2	0.60
	G	65.2	52.5	29.2	-36	13.4	0.51
	H	66.9	55.1	28.3	-32	13.0	0.52
	I	63.2	51.5	30.3	-46	12.7	0.53
	J	64.7	52.3	27.8	-30	12.3	0.57
	K	66.1	54.7	26.8	-27	11.2	0.55
	L	65.9	53.8	31.5	-20	11.9	—
	M	63.3	54.7	28.0	-19	11.8	—
	N	67.1	53.0	28.8	-11	12.1	—
	O	73.1	60.3	21.9	0	12.2	—
	P	69.5	57.8	23.8	-43	11.9	—
	Q	68.1	55.7	30.1	0	15.3	—
	R	66.8	54.2	29.1	-15	15.1	—
	S	72.8	61.3	25.0	-8	15.7	—

〔0061〕

※ ※〔表5〕

区分	符号	常温引張試験			シャルビー 衝撃試験遷移 温度(℃)	600℃×10 ⁴ hr クリープ破断 強度(kgf/mm ²)	600℃×3000h 時効後の Wt%の析出量 (mass %)
		引張強さ (kgf/mm ²)	0.2%耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)			
本発明鋼	1	67.3	56.2	27.2	-31	16.4	0.38
	2	66.8	54.3	29.4	-40	16.1	0.37
	3	66.3	55.1	26.5	-33	15.8	0.38
	4	64.8	52.4	30.9	-42	16.2	0.35
	5	65.7	53.7	28.3	-39	16.0	—
	6	65.1	52.9	31.1	-36	15.7	—
	7	62.6	51.9	33.5	-30	16.1	0.20
	8	69.1	57.1	28.1	-42	16.4	0.23
	9	70.3	57.8	27.5	-27	16.9	0.39
	10	62.4	53.1	39.0	-41	15.8	—
	11	71.9	60.0	26.7	-33	17.6	—
	12	68.6	57.3	29.6	-41	16.7	—
	13	69.2	57.9	26.3	-45	17.1	—
	14	69.3	57.9	27.8	-47	16.6	—
	15	65.1	54.3	29.1	-43	16.1	—
	16	68.1	55.8	27.4	-45	16.8	—
	17	64.2	53.6	28.5	-50	15.9	—
	18	60.3	52.6	35	-49	15.8	—
	19	64.5	54.2	30.2	-51	16.2	—

〔0062〕

〔表6〕

区分	符号	常温引張試験			シャルピー 衝撃試験遷移 温度 (°C)	600 °C×10 ⁴ hr クリープ破断 強度 (kgf/mm ²)	600 °C×3000h 時効後の W,Moの析出量 (mass %)
		引張強度 (kgf/mm ²)	0.2 %耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)			
本 発 明 鋼	20	68.5	56.8	30.1	-49	16.4	—
	21	64.7	53.3	34.2	-35	16.5	—
	22	70.5	59.3	25.1	-48	17.1	—
	23	65.7	56.1	26.4	-33	16.9	—
	24	62.1	53.2	28.8	-41	15.8	—
	25	62.1	51.9	30.1	-25	15.3	—
	26	61.5	52.1	32.2	-27	15.0	—
	27	61.3	51.2	28.6	-23	15.1	—
	28	71.8	60.0	26.7	-31	17.8	—
	29	68.5	57.4	27.1	-27	16.8	—
	30	66.8	55.2	29.3	-33	16.3	—
	31	60.1	51.4	33.0	-50	15.4	—
	32	71.0	59.8	25.0	-48	17.5	—
	33	68.9	57.0	30.1	-47	16.5	—
	34	65.2	55.8	30.3	-29	15.1	—

【0063】既存の低Crフェライト鋼A、Bおよび析出強化型の比較鋼C、Dは、Wを含有しないため、高温長時間クリープ強度（600℃×10⁴ hr）が10 kgf/mm² に達しない。

【0064】比較鋼E～KはWを多量に含有するが、Mnを0.1%以上含有するため、図1に示される通り長時間時効によりWおよびMoを主体とする粗大析出物が多量に生成し、WおよびMoによる効果が減少する。そのため高温長時間クリープ強度は最高でも13.4 kgf/mm² である。

【0065】比較鋼L～NはWを多量に含有し、且つMn量を0.1%未満に制限したが、(a)式を満足せず、固溶B量が十分に確保されなかったために、焼き入れ性の低下による靱性の低下と高温長時間クリープ強度の低下を生じた。

【0066】その他の合金元素が本発明範囲外である比較鋼O～Sについては、過剰介在物の生成の生成または過剰δフェライト相の生成により、靱性若しくはクリープ特性のいずれかが劣る。

【0067】これらに対し、本発明鋼1～34はいずれも常温引張伸びが25%以上であり、優れた靱性を示す。シャルピー衝撃試験の延性-脆性破面遷移温度では、本発明鋼はいずれも-25℃以下の優れた靱性を示

20

30

40

す。また600℃×10⁴ hrでのクリープ破断強度が15.0 kgf/mm² 以上となり、高温長時間での強度が大幅に向上する。これは、Mn含有量を極低位に抑制することにより高温で長時間にわたり組織が安定化し、WやMoの析出が抑制されるとともに、固溶B量を適正量確保することによって、さらにクリープ特性が向上するためである。

【0068】

【発明の効果】以上に説明した通り、本発明の極低Mn低Crフェライト耐熱鋼は、Cr含有量が3.5%以下であるにもかかわらず、550℃以上で10000時間以上の高温長時間クリープ強度が著しく高く、しかも靱性、延性および溶接性に優れる。従って、従来の低Crフェライト鋼の代替鋼として用いて、部材性能を大幅に高めることができる。また従来、強度の点から低Crフェライト鋼の使用が制限され、高Crフェライト鋼やオーステナイト鋼の使用を余儀なくされていた分野で、低Crフェライト鋼の使用を可能にして、経済性を著しく高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Mn含有量が600℃×10⁴ hrクリープ破断強度に及ぼす影響および600℃×3000h時効後のW、Mo析出量に及ぼす影響を示す図表である。